



TITLE:

HOPG基板上における分子配列のモデリング

AUTHOR(S):

横山, 創一

CITATION:

横山, 創一. HOPG基板上における分子配列のモデリング. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2014, 2013: 93-94

ISSUE DATE:

2014-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/186371>

RIGHT:

HOPG 基板上における分子配列のモデリング

Model study of molecular ordering on HOPG surface

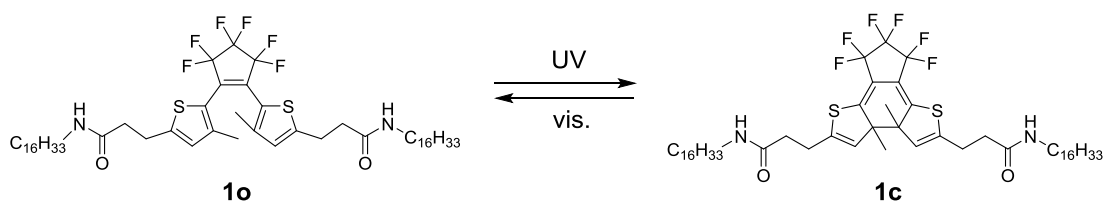
工学研究科 合成・生物化学専攻 横山 創一

背景と目的

有機分子を用いた表面の機能化は分子デバイスへの応用が可能であり、広く注目を集めている。有機分子をデバイスに組み込むためにはナノレベルでの配列を制御することが重要である。これを解決する手法として自己組織化を用いたボトムアップ型の分子配列があげられ、この技術を利用することで様々な配列様式をもつ構造体が作製可能となる。本研究では、分子エレクトロニクスへの応用が期待されているジアリールエテン分子を用いて、基板上に規則配列させ、その配列構造を走査型トンネル顕微鏡 (STM) により解析した。さらに実測のデータから MM/MD 計算による配列モデルを組み立て、配列を安定性させる要因を探ることとした。

検討内容

フォトクロミック分子であるであるジアリールエテンを HOPG 基板上に配列させるため、長鎖アルキル基・アミド基を側鎖に導入することとした。この分子設計をもとにジアリールエテン **1o**, **1c** を合成し、HOPG 基板上における配列を STM 測定により観察を行った。また、配列した構造に対して、Materials Studio を用いてジアリールエテン分子が配列モデルを作成し、MM/MD 計算によるシミュレーションを行った。計算では適度な大きさの HOPG 基板を計算に含め、構造最適化プロセスの中で HOPG 基板の炭素原子の座標を固定する制限を加えた。また、分子間水素結合の影響を考慮することを目的として、MM/MD 計算の力場には DREIDING force field を採用した。さらに、STM 像とシミュレーションによる結果を比較し、どのように配列を安定化しているか考察を行った。STM 測定には PicoScan (Molecular Imaging) もしくは Agilent5500 (Agilent) を用いて、定電流モード下、固液界面上で測定を行った。探針には Pt/Ir (8/2) 線をメカニカルカットで作製したものを用いた。



Scheme 1

結果と考察

ジアリールエテン **1o**, **1c** のオクタン酸溶液を HOPG 基板上に滴下し、STM を用いて液中観察を行った。250 μM の溶液中ではジアリールエテン開環体 **1o** は配列を形成したのに対して、閉環体 **1c** に関しては配列が観察されなかった (Figure 1a,b)。高解像度の STM 像を見ると、明るいスポットが多数見られ、これはジアリールエテンのコア部であることが示唆される (Figure 1c)。一つのコア部から同じ

方向に 2 本のアルキル鎖が伸びている様子からジアリアルエテンは平行体のコンフォメーションを取り、head-to-head 型の配列を取っていることが示唆された。閉環体が配列を形成しなかったのは、開環体のように安定な配列を形成した平行体のような安定なコンフォメーションを取れなかったためであると考えられる。

さらに、ジアリアルエテン **1o** の配列構造について考察を行うため、MM/MD 計算を行いシミュレーションしたモデルに注目した。作成したモデルを Figure 1d に示す。作成したモデルを STM 像に重ねるとほぼ一致しており (Figure 1c)、このモデルが妥当であることがわかる。モデルのアミド基に注目すると全て同一直線状に乗っていることが判明し、安定な水素結合ネットワークを形成していることが示唆される。モデリングした分子構造をとりだし、上と横から見た全体像を Figure 2 に示した。上から分子像を見ると、分子内分子間で水素結合間距離は 3.06 Å (N-O 間)を保ちながら水素結合ネットワークが形成されていることが分かる。また、横側から分子像を見ると反応点のメチル基が剛直で立体的に嵩高いヘキサフルオロシクロペンテンの下側にもぐり込むようなコンフォメーションをとっていることが分かった。このようにジアリアルエテン **1o** は HOPG 基板上で安定な水素結合ネットワーク形成とコンフォメーション形成によって配列を安定化していると考えられる¹。

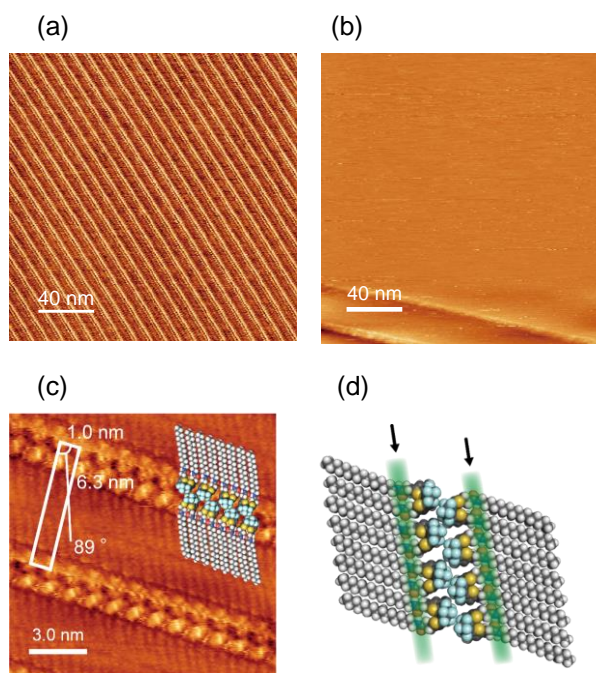


Figure 1. STM image of (a) **1o** and (b) **1c** at the octanoic acid/HOPG interface. (c) High resolution STM image of **1o** at the octanoic acid/HOPG interface. Lattice parameter (a , b , α) = (6.3 nm, 1.0 nm, 89°). (d) MM/MD simulation of the ordering of **1o**. Green line and arrows shows hydrogen network of **1o** ordering.

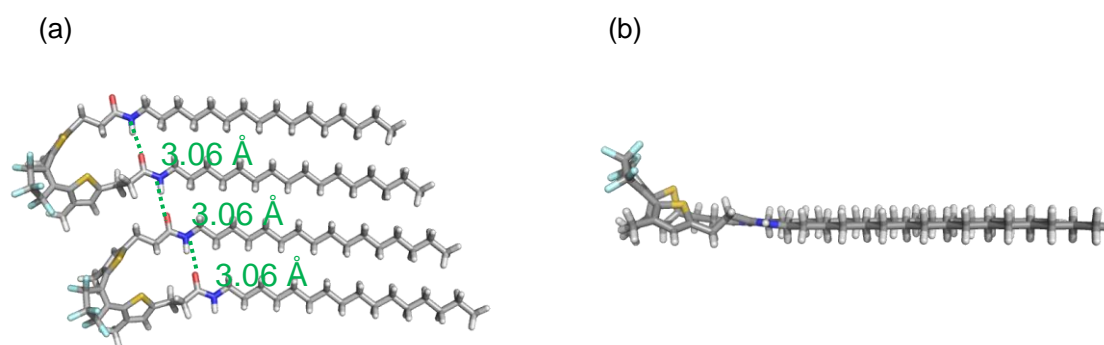


Figure 2. Model of molecular structure for **1o** ordering. (a) top view (b) side view.

参考文献

1. Soichi Yokoyama, Takashi Hirose, Kenji Matsuda, *Chem. Commun.* **2014**, in press.